

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-173814

(43)Date of publication of application : 20.06.2003

(51)Int.Cl.

H01M 10/04

H01M 4/02

H01M 4/62

H01M 10/40

(21)Application number : 2001-371763

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 05.12.2001

(72)Inventor : NOMOTO SUSUMU
SHOJI MASASHI

(54) SECONDARY BATTERY EQUIPPED WITH SOLID BUFFER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a reliable secondary battery, of which corrosion of parts and materials hardly occurs even if moisture is mixed into the battery.

SOLUTION: A reliable secondary battery is provided of which battery characteristics is scarcely degraded due to corrosion of parts and materials or the like, by arranging a solid buffer 11 inside that restrains fluctuation of pH of electrolyte solution. The solid buffer contains a compound of at least either metal oxide or metal hydroxide and at least either side of a positive electrode, a negative electrode, a separator, or an insulating board.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-173814
(P2003-173814A)

(43) 公開日 平成15年6月20日 (2003.6.20)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	フィート (参考)
H 0 1 M	10/04	H 0 1 M	10/04
	4/02		4/02
	4/62		4/62
	10/40		10/40
			Z
			B
			Z
			Z

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2001-371763(P2001-371763)

(22) 出願日 平成13年12月5日 (2001.12.5)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 野本 進

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 庄司 昌史

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 110000040

特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ

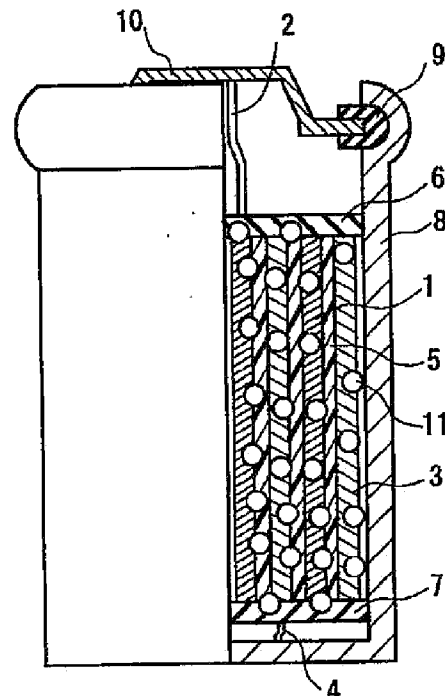
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体バッファを備えた二次電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 電池内部に水分が混入した場合などでも、部材の腐食が起きにくい、信頼性の高い二次電池を提供する。

【解決手段】 電池内部に、電解液のpHの変動を抑制する固体バッファ11を配置することで、部材の腐食などによる電池特性の劣化の少ない、信頼性の高い二次電池を提供することができる。固体バッファは、金属酸化物および金属水酸化物から選ばれる少なくとも一方の化合物を含み、正極、負極、セパレータおよび絶縁板から選ばれるすくなくとも一方に配置されている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極および負極からなる一対の電極と、前記一対の電極間に配置されたセパレータと、有機電解液とを含む二次電池であって、前記有機電解液のpHの変動を抑制する固体バッファを有することを特徴とする二次電池。

【請求項2】 固体バッファが、金属酸化物および金属水酸化物から選ばれる少なくとも一方の化合物を含むことを特徴とする請求項1に記載の二次電池。

【請求項3】 固体バッファが、Be、Al、Sc、V、Cr、Fe、Ni、Cu、Zn、Ga、Y、Zr、Ag、Cd、In、Te、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、LuおよびPbから選ばれる少なくとも1つの元素の化合物を含むことを特徴とする請求項1または2に記載の二次電池。

【請求項4】 固体バッファが、正極、負極、セパレータおよび絶縁板から選ばれる少なくとも一方に配置されていることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の二次電池。

【請求項5】 固体バッファが、粉末状であることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の二次電池。

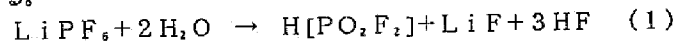
【請求項6】 リチウムイオン二次電池であることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、信頼性の高い二次電池に関するものである。

*



【0006】これらの問題に対し、従来、二次電池製造雰囲気露点管理などを行うことにより、混入水分を抑制するなどの対策がとられている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、製造雰囲気露点管理には限界があり、製造工程の全てにわたって水分の混入を防ぐのは困難である。また、製品に含まれる水分を抑制したとしても、高温高湿度下において長期間使用した際などに、外気から封止部分を経由して水分が入り、上記したような問題が発生する場合もあった。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明の二次電池は、正極および負極からなる一対の電極と、前記一対の電極間に配置されたセパレータと、有機電解液とを含む二次電池であって、上記有機電解液のpHの変動を抑制する固体バッファを有することを特徴としている。本発明の二次電池において、固体バッファにより有機電解液のpHが安定化されるため、水分の混入などに起因する腐食等が抑制され、結果、信頼性を向上させた二次電池とすることができる。また、有

*【0002】

【従来の技術】二次電池は、電気エネルギーを貯蔵可能なデバイスであり、鉛電池、ニッケル水素電池などの水溶液系電解液を用いたものと、リチウムイオン二次電池などの有機系電解液を用いたものと大きく分類される。有機系電解液として、エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネートなどの溶媒が広く用いられている。一般に、水溶液系電解液に比べ、これら有機系電解液の電気化学的電位窓の方が広いと、有機系電解液を用いた二次電池の方が、耐電圧が高く、エネルギー密度が大きいといえる。

【0003】しかし、有機系電解液を用いた二次電池の場合、水分の混入が電池の特性に大きな影響を及ぼすという問題がある。具体的には、初期開放電圧の低下、長期充放電時の容量劣化などが引き起こされる可能性がある。有機系電解液を用いた二次電池には、通常、水の電気分解が発生する電位よりも大きな充電電圧が印加されるため、混入した水分が電気分解を起し、局所的に酸性もしくはアルカリ性の領域が発生したりする場合がある。こういった現象によって、電極や集電体などが劣化し、結果、電池特性が低下すると考えられている。

【0004】さらに、リチウムイオン二次電池の場合、電解質が混入した水分と反応して、フッ酸が発生し、集電体を溶解させてしまうといった問題がある。例えば、リチウムイオン二次電池に用いられる代表的な電解質であるLiPF₆の場合、下記の化学式(1)に従ってフッ酸が発生する。

【0005】

機電解液に溶存することなく電池内に存在可能である固体バッファを用いることにより、バッファ自身が二次電池の他の特性に影響を与えることを回避できる。

【0009】固体バッファは、有機電解液に接触した場合も安定して存在するものであれば特に制限されないが、金属酸化物および金属水酸化物から選ばれる少なくとも一方の化合物を含むものが好ましい。また、固体バッファとして、Be、Al、Sc、V、Cr、Fe、Ni、Cu、Zn、Ga、Y、Zr、Ag、Cd、In、Te、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、LuおよびPbから選ばれる少なくとも1つの元素の化合物（酸化物および／または水酸化物）を含むことが好ましい。

【0010】上記の二次電池において、固体バッファが、正極、負極、セパレータおよび絶縁板から選ばれる少なくとも一方に配置されていることが好ましい。

【0011】また、固体バッファが、粉末状であることが好ましい。

【0012】以上の効果は、二次電池がリチウムイオン二次電池である場合に、特に有効となる。

【0013】

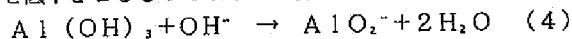
【発明の実施の形態】以下、本発明における好適な実施形態を、図面を参照しながら説明する。

【0014】図1は、本実施の形態における二次電池の例を示す断面図である。

【0015】図1に示すように、本実施の形態における二次電池は、正極1と負極3との対を、セパレータ5を間に介在させて渦巻状に捲回し、有底筒状のケース8の中に収めた構造をしている。負極3に接続する負極リード4は、下部絶縁板7を介してケース8と電気的に接続されており、正極1に接続する正極リード2は、上部絶縁板6を介して封口板10の内部端子に電気的に接続されている。電池内部に有機電解液が注入された後、封口板10とケース8とを絶縁ガスケット9を介してかしめ封口してあるため、電池外部に有機電解液が漏出できない構造となっている。また、セパレータ5には有機電解液が含浸しており、結果、セパレータ5を挟む正極1と負極3との間でイオン担体の移動が行われ、二次電池として放電および充電を行うことができることになる。

【0016】本実施の形態における二次電池では、ケース8の内部に、さらに、固体バッファ11が封入されていることが最大の特徴となっている。ここで固体バッファとは、電解液のpHの変化を抑制するように作用するものをいう。

【0017】固体バッファは、水分の混入などによる電解液のpH変化を抑制することができ、電解液に溶出するなどして電池の特性を低下させるものでなければ特に*



【0025】なお、ここに列挙していない材料であっても、上記と同様の作用を有する化合物であっても、本発明の目的を達成できる限り、固体バッファとして使用することができる。

【0026】固体バッファの形態としては、特に制限はないが、なかでも粉末状の形態など、表面積が大きい状態での電池内への配置が好ましい。表面積が大きいほど、電解液のpH変動を早く回復できるからである。

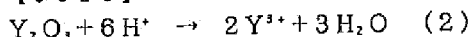
【0027】また、固体バッファの平均粒径は、0.1 μm ~ 20 μm 程度が好ましい。これら好適な範囲において、電池構成材料中に分散配置させることが容易であり、電解液中に分散することなく、有効な表面積を確保

【0028】固体バッファは、ケース内の、電解液と接触可能な部位であれば、どこにでも配置することができ、その配置方法にも制限はない。具体的には、正極、負極、セパレータおよび絶縁板から選ばれる少なくとも1つの部材に配置させることが好ましい。また、なかでもセパレータへの配置が特に好ましい。それは正極および負極での電気化学的反応への影響を考慮する必要がなく、独立して配置できるからである。さらに、ガスケットやケースへの配置も行うことができ、この場合は上記

* 限定されないが、なかでも、金属酸化物および金属水酸化物から選ばれる少なくとも一方の化合物を含むことが好ましい。

【0018】固体バッファの具体例として、例えば、酸化イットリウム (Y_2O_3) が挙げられる。酸化イットリウムの場合、下記の化学式(2)に従った反応により、電解液のpHの変動を抑制することができる。

【0019】

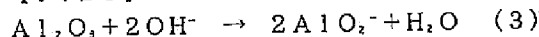


【0020】固体バッファとしては、上記イットリウムの酸化物に加え、例えば、Be、Al、Sc、V、Cr、Fe、Ni、Cu、Zn、Ga、Zr、Ag、Cd、In、Te、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、LuおよびPbから選ばれる少なくとも1つの元素の酸化物、水酸化物を含むことが好ましい。

【0021】これら上記の化合物は、電解液のpHが低くなるほど溶解度が高くなり、pHの変動を押さえ、一定に保持しようとする特性を有している。

【0022】また、上記の化合物は、電解液のpHが高くなった場合にも、酸化アルミニウムおよび水酸化アルミニウムを例とした、下記の化学式(3)および(4)に従った反応などにより、電解液のpHの変動を抑制することができる。

【0023】



【0024】

した問題に加え、酸による液漏れ、ケースの穴あきなどの問題にも有効である。

【0029】固体バッファの配置方法には、特に制限はなく、例えば、予め必要な形態に作製した固体バッファを用いることができる。

【0030】その他、固体バッファを構成する元素を含む溶液を用いて固体バッファを配置させることができる。その方法の1つの例を以下に示す。

【0031】まず、固体バッファを構成する元素を含む溶液を、電極、セパレータなどの、二次電池を構成する、固体バッファを配置させたい部材の表面に接触させる。次いでこの部材を、乾燥させる(場合によっては加熱を併用)ことにより、上記元素の酸化物および/または水酸化物を上記部材の表面に析出させればよい。この場合、溶液として、固体バッファとする化合物自体の溶液を用いても構わない。しかし、一般的に用いられる、水などの溶媒に対して直接溶解させるのが難しい化合物の場合は、まず、比較的溶解しやすい前駆体(例えば、硝酸塩など)の溶液を用い、空気中など、酸素を含む雰囲気において加熱することにより、部材の表面上記前駆体を、目的とする金属酸化物などに変化させればよい。

【0032】これらの方法により固体バッファを電池の部材に配置させておけば、以降、従来と同様の組み立て工程により、固体バッファを有する二次電池を得ることができる。また、上記のように、固体バッファを構成する元素を含む溶液に接触させた部材を乾燥させる方法を用いれば、固体バッファを部材の表面に均一に配置させることができる。

【0033】本発明における二次電池としては、有機電解液を用いたものであれば特に制限はなく、図1に示す例に限定されるものではない。有機電解液を用いた二次電池としては、例えば、リチウムイオン二次電池、金属リチウム二次電池、電気化学キャパシタなどが挙げられる。また、それぞれの電池に用いる電極、セパレータなどの各部材は、従来から用いられてきたものを使用することができる。

【0034】ただし、リチウムイオン二次電池の負極に一般的に用いられている比表面積の大きい炭素材料など、水分を吸着しやすい部材を使用する場合や、正極および負極の結着材として水系の材料を使用する場合などにおいては、残存水分を可能な限り減少させるために、部材を低露点雰囲気中十分に乾燥した後組み立てる必要がある。

【0035】また、電解質として、水分と反応して強酸*

*が発生するLiPF₆などを用いた二次電池に対して本発明の効果は顕著であるが、微量水分などの影響により電解液の一部または全体がpH変動を受ける系を持つ二次電池全般に対して、本発明は有効である。

【0036】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、固体バッファを設けることにより、信頼性の高い二次電池を提供することができる。

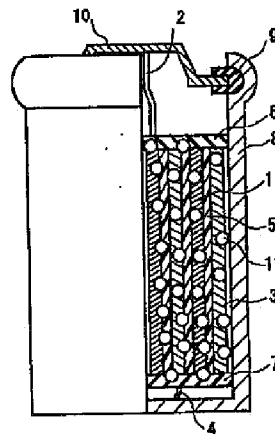
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明における二次電池の例を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 正極リード
- 3 負極
- 4 負極リード
- 5 セパレータ
- 6 上部絶縁板
- 7 下部絶縁板
- 8 ケース
- 9 ガasket
- 10 封口板
- 11 固体バッファ

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) SH028 AA06 BB03 EE00 EE05 FF05
HH03
SH029 AJ04 AJ07 AM02 CJ23 DJ04
DJ08 DJ16 EJ05
SH050 AA09 AA13 BA17 DA02 DA03
DA09 EA12 FA17 GA23